

**LAPORAN PENELITIAN
TENTANG**

2008

**MEMBRAN KITOSAN-FeOOH SEBAGAI MEMBRAN PENGIKAT
BARU PADA *TEKNIK DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILMS*
(DGT) UNTUK MEMONITOR FOSFAT DI PERAIRAN**

Oleh :
Dr. Barlah Rumbhayati
Dr. Ir. H. Chasan Bisri
Dr. Ani Mulyasuryani, MS

Penelitian ini dibiayai oleh DPP/SPP Fakultas MIPA
Berdasarkan surat perjanjian Nomor: 05 1 J. 10. 1.281 PG 12008



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG TAHUN 2008**

LEMBAR PENGESAHAN

- a. Judul : **Membran Kitosan-FeOOH Sebagai Membran Pengikat Baru pada Teknik *Diffusive Gradient in Thin Films (DGT)* untuk Memonitor Fosfat di Perairan.**
- b. **Bidang Ilmu** : **Kimia**
- c. **Ketua Pelaksana:**
- Nama : Dr. Barlah Rumhayati ✓
- Jenis Kelamin : Perempuan
- NIP : 132 257 761
- Pangkat/Golongan : Penata Muda/ IIIa
- Jabatan Fungsional : Asisten Ahli
- Fakultas : MIPA
- Jurusan/Program Studi : Kimia
- Bidang Keahlian : Kimia Analitik/ Kimia Lingkungan
- d. **Anggota Peneliti**
- Anggota Pelaksana 1
- a. Nama : Dr. Ir. H. Chasan Bisri
- b. NIP : 130 809 316
- c. Bidang Keahlian : Kimia Lingkungan
- Anggota Pelaksana 2
- a. Nama : Dr. Ani Mulyasuryani
- b. NIP : 131 960 438
- c. Bidang Keahlian : Kimia Analitik
- a. Nama/NIM mahasiswa yang dilibatkan : a. Ayik Ferryanaka/ 0510920011
- b. Wahyu Oktana F./ 0510923057
- f. **Waktu Penelitian** : Mei - Desember 2008
- g. **Biaya yang diperlukan**
- a. Sumber DPP/SPP : Rp. 6.900.000,-
- b. Sumber lain (Mandiri) : Rp. -
- c. Total : Rp. 6.900.000,-
- Terbilang: ()

Malang, 20 November 2008

Menyetujui :
Ketua P3M FMIPA

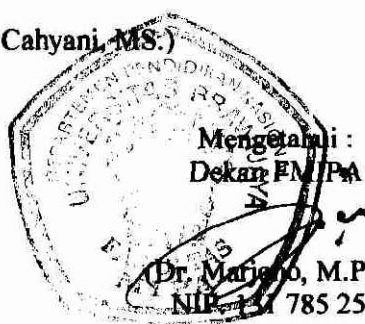
(Prof. Dr. Ir. Chandrawati Cahyani, MS.)
NIP. 130 809 060

Ketua Pelaksana,

(Dr. Barlah Rumhayati)
NIP. 132 257 761

Mengetahui :
Dekan FMIPA

(Dr. Mariano, M.Phil)
NIP. 131 785 254



DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	ii
DAFTAR ISI	iii
DAFTAR GAMBAR	iv
DAFTAR TABEL.....	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Hipotesis	4
1.5 Manfaat Penelitian	4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Teknik <i>Diffusive Gradient in Thin Films</i> (DGT)	6
2.2 Ferrihidrit	6
2.3 Kitosan	8
2.4 Senyawa Fosfat	10

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	13
3.2 Alat dan Bahan	13
3.3 Prosedur Penelitian	13
3.3.1 Pembuatan membran kitosan-FeOOH	13
3.3.2 Korelasi antara fosfat teradsorpsi terhadap waktu kontak.....	14
3.3.3 Korelasi antara jumlah fosfat teradsorpsi terhadap konsentrasi fosfat di larutan ruah	14
3.3.4 Desorpsi Ortofosfat dari Membran Kitosan-FeOOH	15
3.3.5 Penentuan Konsentrasi Ortofosfat secara Spektrofotometri.....	15

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Membran Kitosan-FeOOH.....	16
4.2 Linieritas Antara Jumlah Fosfat yang Teradsorpsi Terhadap Waktu Kontak.....	17
4.3 Korelasi Antara Jumlah Fosfat Teradsorpsi Terhadap Konsentrasi Larutan Ruah	18
4.4 Mekanisme Adsorpsi Fosfat pada Membran Kitosan-FeOOH	19
4.5 Faktor Elusi dan Mekanisme Desorpsi Fosfat dari Membran Kitosan-FeOOH ..	21

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan	24
5.2 Saran	24

DAFTAR PUSTAKA	26
----------------------	----

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2-1 Probe DGT yang digunakan untuk sampling analit secara <i>in situ</i> dari perairan.	6
Gambar 2-2 Struktur kitosan .	6
Gambar 2-3 Kemungkinan struktur membran kitosan dengan <i>cross-linker</i> glutaraldehid .	9
Gambar 2-4 Spesies ortofosfat pada berbagai pH	12
Gambar 4-1 Korelasi antara jumlah fosfat teradsorpsi pada membran kitosan-FeOOH terhadap waktu kontak.	18
Gambar 4-2 Korelasi antara jumlah fosfat teradsorpsi pada membran kitosan-FeOOH terhadap konsentrasi fosfat di larutan ruah pada pH larutan 5 dan 8.	19
Gambar 4-3 Komplek ligan (fosfat) binuclear bidentat pada permukaan ferrihidrit.	20
Gambar 4-4 Kurva kalibrasi fosfat dengan berbagai pH larutan.	22



DAFTAR TABEL

Tabel 4-1 Desorpsi fosfat dari membran kitosan-FeOOH menggunakan asam sulfat. 21



Membran Kitosan-FeOOH Sebagai Membran Pengikat Baru pada Teknik *Diffusive Gradient in Thin Films (DGT)* untuk Memonitor Fosfat di Perairan.

Barlah Rumhayati, Chasan Bisri, Ani Mulyasuryani

ABSTRAK

Fosfat (ortofosfat) merupakan nutrisi penting bagi organisme. Penentuan konsentrasi ortofosfat di perairan sangat penting dilakukan untuk mengetahui tingkat pencemaran air sehingga upaya remediasi dapat segera dilakukan. Untuk menghindari kontaminasi dan perubahan fisika/kimia fosfat selama sampling dan penyimpanan, maka digunakan teknik *in situ* yaitu teknik *Diffusive Gradient in Thin Films (DGT)* dengan menggunakan suatu gel/membran pengikat yang mengandung adsorben dengan afinitas besar terhadap fosfat. Syarat suatu membran pengikat DGT adalah bahwa jumlah fosfat yang teradsorpsi linier terhadap lama waktu kontak dan konsentrasi fosfat di larutan ruah. Nilai faktor elusi, yaitu jumlah fosfat terdesorpsi terhadap jumlah fosfat teradsorpsi, harus ditentukan dari setiap membran pengikat baru yang dibuat. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sejauhmana membran kitosan-FeOOH dapat digunakan sebagai membran pengikat pada teknik DGT dengan mengamati linieritas adsorpsi fosfat pada membran terhadap waktu kontak dan konsentrasi fosfat dalam larutan ruah, mempelajari mekanisme adsorpsi yang terjadi, menentukan faktor elusi dan mekanisme desorpsi dengan menggunakan asam sulfat. Membran dibuat dengan mencampurkan 1,0 g ferrihidrit dengan 20,0 g larutan kitosan (2,5 % w/w dalam asam asetat 3,0 % v/v). *Crosslinking* dilakukan selama 2 jam dengan merendam membran dalam 50 mL larutan glutaraldehid 0,75% tanpa pengadukan, setelah membran dinetralkan dalam NaOH 1,0 M. Konsentrasi fosfat dalam larutan ruah maupun yang terdesorpsi dari membran ditentukan secara spektrofotometri menggunakan W Visible pada panjang gelombang 800 nm berdasarkan pembentukan kompleks fosfomolibdat biru. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa membran kitosan-FeOOH dapat digunakan untuk membran pengikat pada teknik DGT. Untuk konsentrasi fosfat 5 mgP/L, fosfat teradsorpsi secara linier selama tiga jam. Jumlah fosfat teradsorpsi secara linier ketika membran dikontakkan pada larutan fosfat dengan konsentrasi 0-15 mgP/L selama 24 jam pada pH larutan 5 dan 8. Mekanisme adsorpsi yang terjadi melalui pembentukan ikatan elektrostatik dan adsorpsi fisik pada pori ferrihidrit. Nilai faktor elusi sebesar 0,28 pada adsorpsi menggunakan asam sulfat 0,2 M. Asam sulfat hanya mendesorpsi fosfat yang teradsorpsi secara fisik pada pori ferrihidrit.

Kata kunci: Fosfat, membran kitosan-FeOOH, DGT.

A New Binding Membrane Based on **Kitosan-FeOOH** as A Binding Layer of the *Diffusive Gradient in Thin Films (DGT)* Technique for Water System-Phosphates Monitoring

Barlah Rumhayati, Chasan Bisri, Ani Mulyasuryani

ABSTRACT

Phosphate (**orthophosphate**) is an essential nutrient for living organism. Determination of phosphate concentration is important for **assessing** water pollution then **remediation** can be carried out **soon**. For **avoiding physical/chemical** changes during sampling and storage, **an in situ** method, known as *Diffusive Gradient in Thin Films (DGT)*. Probe of DGT comprises of a **binding gel/membrane** with an adsorbent imbedded on it. **This** adsorbent should have high **affinity** to phosphate. Such requirements to be a binding membrane of DGT are **the linearity** of the amount of phosphate adsorbed to deploying time and to phosphate concentration in bulk solution. The elution factor, **i.e.** the ratio between the amount of phosphate desorbed to the one of phosphate adsorbed, should also be **determined** for a new binding membrane for DGT technique. **The aim** of this research was basically to **determine** whether the **chitosan-FeOOH membrane** is possible for a **binding** membrane for DGT technique. Therefore, the **linearity** of the amount of phosphate adsorbed to deploying time and to phosphate concentration in **bulk** solution, adsorption mechanism, the elution factor and the desorption mechanism were determined in this research. The **chitosan-FeOOH** membrane was prepared by **mixing** 1.0 g of ferrihydrite paste in 20,0 g of **chitosan** solution (2,5% w/w in 3,0% acetic acid). Membrane was neutralized with NaOH 1.0 M. **Crosslinking** was carried out by immersing the neutralized **chitosan-FeOOH** membrane into 50 mL of **glutaraldehyd** 0.75% for 2 hours without agitation. The concentrations of phosphate in hulk solutions and the one of desorbed phosphate were determined using **spectrophotometer** UV-Vis at wavelength –800 nm based on the formation of **phosphomolybdenum** blue complex. As a **result**, the chitosan-FeOOH membrane could be used as a binding membrane of DGT technique. The amount of phosphate adsorbed was linear up to three hours of **membrane** deployment in **bulk** solution of 5 mg P/L. The amount of phosphate adsorbed was also linear to the **bulk** solution of 0–15 mg P/L during 24 hours deployment at pH 5 **and** 8. Adsorption was performed through two mechanisms, **i.e.** through the formation of electrostatic bond with the active site of functional groups in the membrane (**protonated amine** group and ferrihydrite groups) **and** through **the** physically adsorption in the ferrihydrite pore. The elution factor was **0,28** when **sulfuric** acid 0,2 M was used **for** desorption. In this case, phosphate which was adsorbed physically was desorbed.

Keywords: phosphate, the **chitosan-FeOOH** membrane, DGT.

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Fosfat merupakan nutrisi penting bagi kelangsungan hidup suatu organisme dalam menjaga proses metabolisme. Meningkatnya aktivitas kegiatan manusia modern seperti penebangan hutan yang menyebabkan erosi, penggunaan pupuk dan produk berbasis fosfat lainnya, menyebabkan kenaikan konsentrasi fosfat dalam sistem perairan (Ruttenberg, 2004). Pengayaan konsentrasi fosfat akan menyebabkan pertumbuhan alga yang tak terkendali atau yang disebut *eutrofikasi*. Efek samping dari pengayaan senyawaan fosfat di perairan adalah terbunuhnya ratusan ikan di perairan karena kurangnya pasokan sinar matahari dan oksigen di badan air, timbulnya bau tidak sedap akibat banyaknya organisme yang mati, pendangkalan sungai atau dan sehingga menurunkan nilai dan sebagai tempat rekreasi, serta munculnya zat racun dari beberapa species alga tertentu seperti *Cyanobacterio* sp. (Bostrom *et al.*, 1998). Oleh karena itu diperlukan teknik untuk memonitor konsentrasi fosfat di perairan.

Teknik *Diffusive Gradient in Thin Films (DGT)* telah dikembangkan untuk monitoring secara *in situ* konsentrasi, fluks dan spesies fosfat. Dengan menggunakan teknik *in situ* ini maka kontaminasi terhadap sampel fosfat yang mungkin terjadi selama sampling dan penyimpanan dapat dihindari sehingga konsentrasi/fluks yang terukur dapat mencerminkan nilai konsentrasi/fluks fosfat pada saat sampling (Zhang *et al.*, 1998). Untuk monitoring fosfat, gel ferrihidrit (FeOOH)-akrilamid telah dibuat (Zhang *et al.*, 1998). Gel ini mempunyai afinitas yang besar terhadap ortofosfat dan belum temji untuk organik fosfat. Sehingga, telah dibuat gel pengikat $\text{La}(\text{OH})_3$ -akrilamid (Rumhayati, 2007) yang mempunyai afinitas yang besar terhadap ortofosfat dan organik fosfat. Akan tetapi gel pengikat ini tidak dapat digunakan pada $\text{pH} < 4$ dan > 9 . Pada $\text{pH} 12$, gel akrilamid akan terhidrolisa dan memperbesar total muatan pada rantai makromolekul akrilamid (Tanaka, 1980) dan terjadi *swelling* yang dapat mengaburkan hasil analisa. Disamping itu, untuk membuat gel akrilamid diperlukan larutan akrilamid yang bersifat karsinogenik, tidak *biodegradable*, dan mahal. Oleh karena itu perlu diteliti penggunaan bahan selain akrilamid sebagai bahan dasar pembuatan gel pengikat DGT yang *biodegradable*, tidak karsinogenik, mudah didapat (ekonomis) dan tidak mengalami *swelling* pada kondisi basa.



Untuk mengatasi hal tersebut diatas, pada penelitian ini akan dibuat membran pengikat berbasis kitosan untuk adsorpsi senyawa fosfat yaitu ortofosfat yang selanjutnya dapat digunakan sebagai membran pengikat pada teknik DGT untuk memonitor konsentrasi fosfat di perairan.

Kitosan merupakan polimer alami yang mudah diperoleh (Maghami and Roberts, 1988) dan harganya relatif ekonomis, biodegradable dan tidak beracun. Meskipun kitosan larut pada kebanyakan asam mineral dan organik, akan tetapi senyawa ini relatif stabil dalam asam sulfat (Guibal, 2004). Untuk meningkatkan ketahanan mekanik membran kitosan terhadap asam maka dalam pembuatan membran maka pada penelitian ini *crosslinker* glutaraldehyd ditambahkan yang akan membentuk ikatan silang melalui gugus amina. Akan tetapi, karena sebagian gugus amina telah ter-crosslink dengan glutaraldehyd, maka adsorpsi melalui pembentukan ikatan elektrostatik hanya terjadi dengan gugus amina sisa yang terprotonasi. Akibatnya *crosslinking* ini, daya adsorpsi membran kitosan akan menurun. Sehingga pada penelitian ini, untuk meningkatkan daya adsorpsi membran kitosan *crosslinking* dengan glutaraldehyd maka ditambahkan adsorben lain, yaitu ferrihidrit (FeOOH).

Pengamatan fenomena adsorpsi fosfat pada penelitian ini dikaitkan dengan syarat dari membran/gel pengikat untuk teknik DOT yaitu bahwa secara kinetik adsorpsi harus terjadi dengan cepat dan jumlah fosfat yang teradsorpsi linier terhadap waktu perendaman dan terhadap konsentrasi fosfat di larutan ruah. Informasi dari linieritas jumlah fosfat yang teradsorpsi terhadap waktu perendaman digunakan untuk menentukan sampai seberapa lama sebuah prob DGT harus direndam di lokasi pengambilan sampel agar tidak melebihi kapasitas dari membran pengikat pada prob DGT. Sementara itu, informasi linieritas antara jumlah fosfat yang teradsorpsi pada membran pengikat kitosan- FeOOH terhadap konsentrasi larutan ruah digunakan untuk menentukan rentang konsentrasi fosfat di perairan yang dapat ditentukan dengan teknik DGT selama jangka waktu tertentu sampai kapasitas membran tidak terlewati. Oleh karena itu pada penelitian ini di i t i kecepatan adsorpsi fosfat pada membran kitosan FeOOH , linieritas adsorpsi terhadap waktu dan linieritas adsorpsi terhadap konsentrasi larutan fosfat pada berbagai pH larutan. Pengamatan dilakukan pada berbagai pH karena pada proses adsorpsi ini pH menentukan jumlah dan jenis spesies ortofosfat yang teradsorpsi, protonasi gugus amina sisa yang tidak terkoordinasi dengan glutaraldehyd dan menentukan muatan pada permukaan FeOOH . Karena FeOOH merupakan partikel berpori, maka mekanisme adsorpsi dimungkinkan melalui dua mekanisme yaitu melalui pembentukan ikatan elektrostatik dengan gugus

amina terprotonasi atau dengan permukaan ferrihidrit dan/atau terjebak dalam pori ferrihidrit.

Fosfat yang telah di adsorp oleh membran pengikat pada teknik DGT seharusnya dapat didesorpsi kembali. Jumlah massa fosfat yang terdesorpsi terhadap jumlah fosfat yang teradsorpsi disebut sebagai faktor elusi. Nilai faktor elusi ini merupakan karakteristik yang harus ditentukan juga dari membran/ gel DGT yang baru. Pada percobaan ini, desorpsi fosfat dari membran kitosan-FeOOH dilakukan dengan asam sulfat konsentrasi rendah.

Konsentrasi fosfat baik di larutan ruah maupun fosfat yang terdesorpsi dari membran kitosan-FeOOH pada penelitian ini ditentukan secara spektrofotometri berdasarkan pembentukan kompleks fosfomolibdat biru.

1.2 Perumusan Masalah

Fokus pada penelitian ini adalah mengamati sejauh mana adsorpsi dan desorpsi ortofosfat pada dan dari membran kitosan-FeOOH terkait dengan syarat-syaratnya sebagai membran pengikat pada teknik DGT. Permasalahan yang akan dicari jawabannya pada penelitian ini adalah:

1. Bagaimana korelasi antara jumlah fosfat yang teradsorpsi pada membran kitosan-FeOOH terhadap waktu perendaman membran pada larutan ruah ortofosfat. Sebagai membran pengikat DGT, jumlah fosfat yang teradsorpsi seharusnya linier terhadap waktu perendaman sampai waktu dimana jumlah fosfat yang teradsorpsi konstan. Dari pengamatan ini akan diperoleh informasi berapa lama seharusnya prob DGT direndam di lokasi perairan selama memonitor konsentrasi fosfat.
2. Sejauhmana linieritas fosfat yang teradsorpsi terhadap konsentrasi fosfat dalam larutan ruah selama waktu perendaman pada berbagai pH larutan. Jumlah fosfat yang diadsorpsi oleh membran pengikat DGT seharusnya linier terhadap konsentrasi fosfat dalam larutan ruah selama rentang waktu tertentu perendaman membran sampai pada batas konsentrasi dimana jumlah fosfat yang teradsorpsi konstan (kapasitas membran tidak terlampaui).
3. Bagaimana mekanisme adsorpsi fosfat pada permukaan membran kitosan-FeOOH pada berbagai pH larutan?
4. Berapakah nilai faktor elusi fosfat dari membran kitosan-FeOOH ketika membran dielusi (didesorpsi) dengan menggunakan asam sulfat dan bagaimana mekanisme desorpsinya?

1.3 Tujuan Penelitian

Secara umum, penelitian ini bertujuan untuk menguji apakah membran kitosan-FeOOH dapat digunakan sebagai membran pengikat pada teknik DGT dengan memperhatikan syarat-syarat yang diperlukan bagi sebuah membran pengikat. Khususnya, penelitian ini ditujukan untuk:

1. Mengamati korelasi antara jumlah fosfat yang teradsorpsi terhadap lama waktu perendaman.
2. Menentukan kisaran konsentrasi fosfat dalam larutan ruah yang linier terhadap jumlah fosfat yang teradsorpsi pada berbagai pH larutan.
3. Mempelajari mekanisme adsorpsi fosfat pada permukaan membran kitosan-FeOOH pada berbagai pH.
4. Mendapatkan nilai faktor elusi membran kitosan-FeOOH terhadap senyawa fosfat dan mempelajari mekanisme desorpsi yang terjadi.

1.4 Hipotesis

Membran kitosan-FeOOH yang dibuat dalam penelitian ini dapat digunakan sebagai membran pengikat DGT dimana jumlah fosfat yang teradsorpsi akan linier terhadap waktu dan konsentrasi fosfat dalam larutan ruah sampai pada batas dimana fosfat yang teradsorpsi konstan.

Adsorpsi akan dipengaruhi oleh pH dimana pH menentukan jumlah dan jenis spesies ortofosfat yang teradsorpsi, protonasi gugus amina sisa yang tidak terkoordinasi dengan glutaraldehid dan menentukan muatan pada permukaan FeOOH. Adsorpsi dimungkinkan melalui dua mekanisme yaitu melalui pembentukan ikatan elektrostatik dan terjebak dalam pori ferrihidrit.

Spesies fosfat yang teradsorpsi pada permukaan membran kitosan-FeOOH dapat didesorpsi oleh asam sulfat melalui mekanisme pertukaran ion antara ion fosfat dengan ion sulfat dan/atau melalui pelarutan ferrihidrit.

1.5 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan dapat mendapatkan material baru untuk membuat membran pengikat pada teknik DGT yang mempunyai afinitas besar terhadap ortofosfat

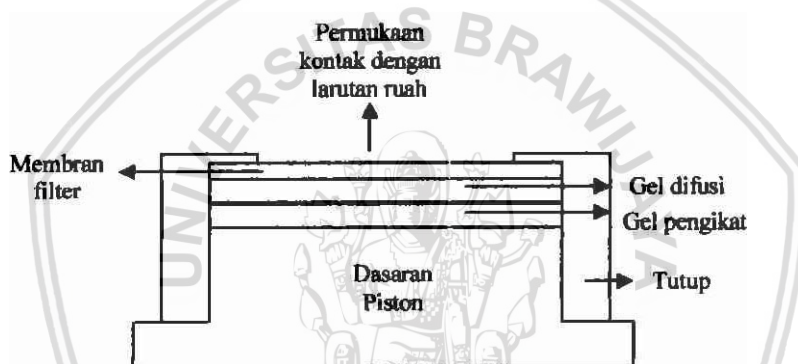
dan memenuhi kriteria sebagai membran/gel pengikat pada teknik DGT yaitu linier terhadap waktu dan konsentrasi analit di larutan ruah. Disamping itu, diharapkan fosfat yang telah diadsorpsi dapat diperoleh kembali melalui proses desorpsi menggunakan asam sehingga ketika probe DGT dengan membran pengikat kitosan-FeOOH ini digunakan untuk memonitor fosfat di perairan, konsentrasi rata-rata fosfat di perairan dapat ditentukan.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Teknik *Diffusive Gradient in Thin Films* (DGT)

Teknik DGT dikenalkan pertama kali oleh Zhang dan Davison dari Lancaster University sebagai teknik sampling kuantitatif *in situ* berdasarkan hukum pertama difusi Fick dimana analit berdifusi melewati lapisan film DGT berdasarkan perbedaan konsentrasi. Prob DGT terdiri atas piston plastik (dasaran dan tutup) serta tiga lapis membran dan gel (Gb. 2-1). Lapisan membran/gel terdiri atas membran penyaring (lapisan teratas) yang berupa selulosa nitrat atau polisulfon dengan pori 0,2 atau 0,45 μm , gel difusi (lapisan tengah) dan gel pengikat (lapisan bawah).



Gambar 02-1 Probe DGT yang digunakan untuk sampling analit secara *in situ* dari perairan.

Umumnya gel pengikat dibuat dari bahan akrilamid dengan adanya senyawa pengikat. Untuk memonitor konsentrasi fosfat, gel pengikat yang telah dibuat adalah akrilamid-FeOOH (Zhang *et al.*, 1998) dan akrilamid-La(OH)₃ (Rumhayati, 2007). Gel akrilamid-FeOOH menunjukkan afinitas yang besar terhadap ortofosfat sementara gel akrilamid-La(OH)₃ mempunyai afinitas yang besar terhadap ortofosfat dan fosfat organik. Kedua membran ini menunjukkan hasil pengukuran yang bagus pada lingkungan dengan pH antara 4-12. Ketika pH kurang dari 4 dan pH diatas 12, gel akrilamid mengalami swelling sehingga menyebabkan penyimpanan negatif terhadap konsentrasi fosfat yang terukur dengan teknik DGT.

Pada prakteknya, prob DGT akan diletakkan di lokasi sampling selama selang waktu tertentu dengan permukaan prob menghadap larutan ruah. Setelah itu, prob dibongkar dan gel pengikat dielusi (fosfat yang teradsorp pada gel pengikat di desorpsi).

Oleh karena itu, konsentrasi fosfat yang terukur oleh prob DGT (C_{DGT} , mg/L) tergantung pada massa fosfat yang terdesorpsi dari gel pengikat (M , mg), faktor elusi (f_e), ketebalan membran filter dan gel difusi (Δg , cm), konstanta difusi fosfat pada suhu selama sampling (D , cm^2/s), lama prob kontak dengan larutan ruah (t , detik) dan luas permukaan kontak (A , cm^2) (Pers. 2-1).

$$C_{DGT} = \frac{\frac{M_{desorpsi}}{f_e} \Delta g}{Dt A} = C \quad (2-1)$$

$$f_e = \frac{M_{desorpsi}}{M_{adsorpsi}} \quad (02-2)$$

Konsentrasi fosfat terukur oleh prob DGT menunjukkan konsentrasi fosfat di larutan ruah (perairan yang dimonitor). Sehingga, sesuai dengan Pers. 2-1, jumlah fosfat yang teradsorpsi akan linier terhadap waktu kontak dan konsentrasi fosfat di larutan ruah. Oleh karena itu, karakteristik gel pengikat pada teknik DGT adalah menunjukkan linieritas antara jumlah massa fosfat yang diadsorpsi terhadap waktu gel pengikat kontak dengan larutan ruah ($M_{adsorpsi}$ linier terhadap t) dan terhadap konsentrasi fosfat dalam larutan ruah ($M_{adsorpsi}$ linier terhadap C).

Faktor elusi adalah perbandingan antara jumlah fosfat yang terdesorpsi dari gel pengikat terhadap jumlah fosfat yang teradsorpsi pada gel tersebut (Pers. 2-2). Faktor elusi ditentukan secara eksperimen di laboratorium dengan merendam gel pengikat pada larutan ruah senyawa fosfat selama selang waktu tertentu dilanjutkan dengan proses desorpsi. Jumlah fosfat yang teradsorpsi ($M_{adsorpsi}$) adalah selisih antara massa awal terhadap massa akhir fosfat di larutan ruah setelah proses adsorpsi. Massa fosfat awal dan akhir dihitung dari konsentrasi fosfat awal dan akhir di larutan ruah setelah adsorpsi (Pers. 2-3).

$$\begin{aligned} M_{adsorpsi} &= M_{awal} - M_{akhir} \\ &= (C_{awal} - C_{akhir})V_{ruah} \end{aligned} \quad (2-3)$$

Sementara itu, jumlah fosfat terdesorpsi ($M_{desorpsi}$) ditentukan dari konsentrasi fosfat terdesorpsi dan volume gel serta volume asam yang digunakan untuk mendesorpsi (Pers. 2-4).

$$M_{desorpsi} = C_{desorpsi}(V_{gel} + V_{asam}) \quad (02-4)$$

22 Ferrihidrit

Ferrihidrit telah digunakan sebagai senyawa pengikat fosfat pada teknik DGT dimana ferrihidrit dicampurkan pada bahan gel akrilamid. Hal ini didasarkan pada kenyataan di alam bahwa fosfat lebih banyak diadsorp oleh Fe(III). Ferrihidrit $[\text{FeO}(\text{OH})]$ merupakan salah satu bentuk senyawa besi oksida hidroksida. Karena sifatnya yang amfoterik maka senyawaan besi oksida ini akan larut pada media asam membentuk spesies kationik hidrokso dan dalam media basa akan membentuk spesies anionik hidrokso (Comell and Schwertmann, 1996).

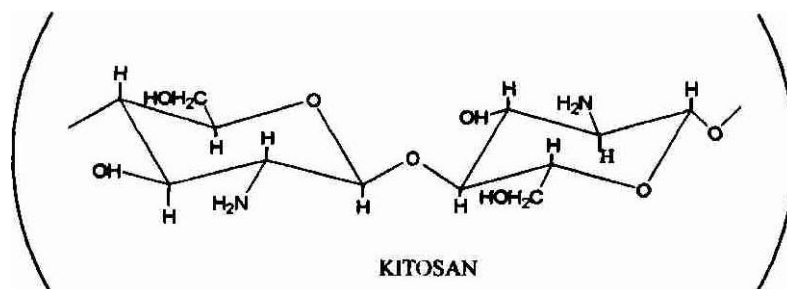
Ferrihidrit mempunyai nilai *pzc* (potential zero charge) sebesar 7,8 (Charlet and Manceau, 1992). Pada saat pH larutan sama dengan *pzc* (potential zero charge), yaitu ketika permukaan oksida mempunyai jumlah muatan positif sama dengan jumlah muatan negative, tidak terjadi adsorpsi ion. Kelarutan ferrihidrit kecil di sekitar nilai *pzc*. Senyawa ini dapat dibuat melalui reaksi presipitasi antara garam besi nitrat dengan larutan basa NaOH (Comell and Schwertmann, 1996). Ferrihidrit akan mengendap pada pH 8.

Ferrihidrit telah digunakan untuk adsorpsi fosfat dengan luas area 300-700 m²/g. Besarnya nilai ini dimungkinkan karena fosfat dapat melakukan penetrasi kedalam agregat ferrihidrit (Willet et al., 1988).

23 Kitosan

Kitosan adalah polimer yang tersusun atas unit monomer glukosamin. Kitosan dapat diperoleh melalui proses deasetilasi kitin (polimer dengan asetilglukosamin sebagai monomernya) yang diperoleh secara komersial dari kulit kepiting atau kulit udang (Maghami and Roberts, 1988). Senyawa ini telah banyak digunakan untuk adsorpsi logam-logam bersifat toksik di perairan, dalam bidang hidrometalurgi untuk mendapatkan logam mulia dan untuk tujuan analisis yaitu untuk prekonsentrasi analit sebelum dilakukan pengukuran menggunakan metode spektrofotometri. Struktur polimer kitosan ditunjukkan pada Gb.2-2.

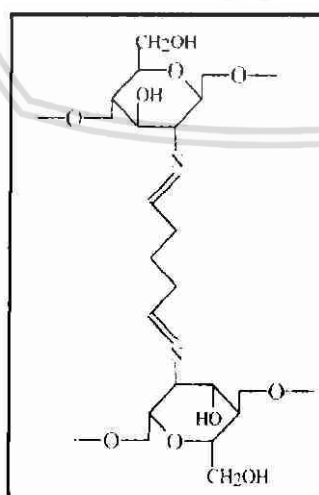
Gugus amina yang ada pada kitosan merupakan gugus yang sangat reaktif terhadap ion logam karena adanya sepasang elektron bebas yang mudah bereaksi dengan kation suatu logam. Sehingga gugus amino ini yang menentukan adsorpsi kation logam melalui mekanisme pembentukan senyawa khelat.



Gambar 02-2 Struktur kitosan (Guibal, 2004).

Akan tetapi gugus amino ini mudah terprotonasi pada larutan asam sehingga akan memberikan ikatan elektrostatik untuk senyawa anion termasuk anion logam (Guibal, 2004). Tidak semua gugus amino yang terdapat pada kitosan merupakan gugus aktif untuk proses adsorpsi karena beberapa gugus amino akan membentuk ikatan hidrogen intra- atau intermolekuler. Kelarutan kitosan juga merupakan parameter yang penting. Meskipun kitosan umumnya larut pada asam-asam mineral dan organik, polimer ini relatif stabil terhadap asam sulfat (McKay *et al.*, 1987).

Kitosan dapat dimodifikasi dengan mudah melalui proses kimiawi maupun fisika untuk menghasilkan turunan kitosan (melalui grafting gugus fungsi baru) maupun untuk membuat berbagai jenis bentuk polimer kitosan (membran, bead gel, fibers dan hollow fibers). Salah satu modifikasi kimiawi polimer kitosan adalah untuk menghasilkan membran kitosan dengan adanya peningkatan distribusi ukuran pori dan ketahanan mekanik, stabilitas kimiawi (misalnya mencegah larutnya kitosan dalam asam), serta sifat adsorpsi/desorpsi (Vieira and Beppu, 2005; Baroni *et al.*, 2008).



Gambar 02-3 Kemungkinan struktur membran kitosan dengan cross-linker glutaraldehid (Baroni *et al.*, 2008).

Modifikasi ini dilakukan melalui pembentukan *crosslinking* dengan glutaraldehid melalui pengikatan atom N pada gugus amino. Akibatnya, jumlah gugus amino yang berperan penting dalam proses adsorpsi (Guibal, 2004) akan berkurang. Kemungkinan struktur membran kitosan setelah cross-linking menggunakan glutaraldehid ditunjukkan pada Gb. 2-3. Untuk pengamatan adsorpsi logam, membran kitosan yang dibuat dimodifikasi secara kimiawi secara heterogen yaitu dengan cara merendam membran kitosan kedalam larutan glutaraldehid pada konsentrasi rendah (biasanya 0,75%) selama 2 jam (Vieira and Beppu, 2006; Baroni *et al.*, 2008). Karena menurunnya daya adsorpsi membran kitosan termodifikasi dengan glutaraldehid maka untuk meningkatkan kembali daya adsorpsi, kedalam larutan membran kitosan perlu ditambahkan senyawa pengikat. Untuk tujuan adsorpsi fosfat maka ferrihidrit dapat ditambahkan kedalam larutan kitosan untuk membentuk membran kitosan-ferrihidrit.

2.4 Senyawa Fosfat

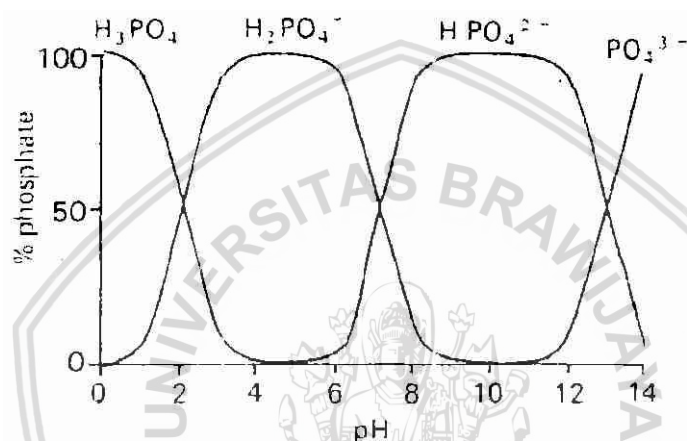
Fosfat merupakan senyawa penting bagi makhluk hidup. Senyawa ini mempunyai peran yang penting dalam reaksi biokimia yang melibatkan material genetik seperti DNA dan RNA dan transfer energi berupa ATP. Fosfat juga merupakan penyusun membran fosfolipid dan tulang (bio hidroksiapatit). Fosfat merupakan unsur yang melimpah di lithosfer dan merupakan nutrisi penting bagi tanaman air pada sistem hidrosfer. Sumber utama fosfat dalam perairan adalah endapan geologis, erosi permukaan tanah, dan limbah industri maupun domestik. Hanya sedikit fosfat dari udara dan dari air tanah yang memberikan kontribusi terhadap adanya fosfat di badan air seperti sungai, danau dan laut (Ruttenberg, 2004). Aktivitas manusia seperti pertanian, pertambangan batuan fosfat, dan penggundulan hutan dapat meningkatkan transpor fosfat dari litosfer ke hidrosfer.

Senyawa fosfat dapat berupa senyawa terlarut (*dissolved phosphates*) maupun partikulat (terdiri atas abiotik berupa mineral fosfat maupun biotik berupa fitoplankton, bakteri dan zooplankton). Fosfat terlarut terdiri atas senyawa fosfat organik (*organic phosphate*) dan anorganik (*inorganic phosphates*). Senyawa fosfat anorganik terdiri atas ortofosfat dan fosfat kondensat (*condensed phosphates*). Senyawa fosfat yang secara langsung digunakan oleh mikroorganisme atau alga di perairan hanya fosfat yang tersedia secara biologis (*bioavailable phosphate*) yang meliputi fosfat yang dapat digunakan secara langsung (*immediately available P*) yaitu ortofosfat dan fosfat yang dapat diubah menjadi



ortofosfat melalui proses **fisika** (desorpsi), **kimia** (**dissolusi**) atau biologis (**degradasi enzimatis**) (*potentially available phosphates*) yaitu fosfat **organik** dan fosfat kondensat (Ruttenberg, 2004).

Spesi ortofosfat (H_3PO_4) di **perairan** tergantung pada pH larutan ($\text{pK}_{a1} = 2.0$, $\text{pK}_{a2} = 6.8$, $\text{pK}_{a3} = 12.3$) (Gb. 2-4) (Corbridge, 1985). Sehingga **adsorpsi** fosfat akan **ditentukan** oleh pH larutan karena **disamping** pH larutan akan **menentukan muatan adsorben**, pH larutan juga **menentukan jenis dan jumlah spesies** fosfat yang dapat **teradsorpsi**. Adsorpsi fosfat pada **adsorben** dapat **melalui pembentukan khelat** maupun **ikatan elektrostatik**.



Gambar 02-4 Spesies ortofosfat pada berbagai pH (Holtan et al., 1988).

Fosfat di analisa melalui **reaksi pembentukan** senyawa kompleks fosfomolibdat yang **dengan** reagen **molibdat** dalam suasana asam (Pers. 2-5) yang **kemudian direduksi** menjadi kompleks fosfomolibdat **berwarna biru** menggunakan reagen **pereduksi** asam askorbat (Pers. 2-6).



Berdasarkan kemampuan untuk **bereaksi langsung dengan** reagen **molibdat** dan reagen **pereduksi** menghasilkan kompleks **fosfolibdat** biru, senyawa fosfat **dibagi** menjadi fosfat reaktif dan fosfat tidak **reaktif**. Senyawa fosfat **reaktif** terdiri **atas ortofosfat** dan senyawa fosfat kondensat yang **mudah dihidrolisa**. **Sementara** senyawa fosfat tidak reaktif terdiri

atas fosfat organik karena senyawa ini harus didegradasi terlebih dahulu menjadi ortofosfat sebelum dianalisa (McKelvie *et al.*, 1989).



BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan di **laboratorium Kimia Analitik**, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya dari bulan Mei/Juni sampai bulan September/awal Oktober.

3.2 Alat dan Bahan

Seperangkat alat gelas volumetrik digunakan untuk **menyiapkan reagen**, larutan membran dan **presipitasi FeOOH**. Untuk mengukur **absorbansi** kompleks **fosfomolibdat** digunakan **Spektrofotometer UV-Vis**. Timbangan **analitik** dengan **ketelitian** sampai **0,001 g** digunakan untuk menimbang senyawa padatan. Shaker digunakan untuk shaking larutan selama proses **adsorpsi** dan **desorpsi**. pH meter digunakan untuk mengukur pH larutan ruah.

Bahan-bahan yang **digunakan** dalam penelitian ini adalah: kitosan flake (**teknis**, ~80% **deasetilasi**), asam asetat (Sigma, ~95%), glutaraldehid (Sigma, **proanalisis**), NaOH (BDH, **proanalisis**), KH_2PO_4 (BDH, **proanalisis**), H_2SO_4 (Sigma, 95-97%), FeCl_3 (Sigma, **proanalisis**), **ammonium molibdat tetrahidrat** (AnalaR, **proanalisis**), asam askorbat (BDH, **proanalisis**).

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Pembuatan membran kitosan-FeOOH

Pembuatan larutan membran kitosan dengan cross-linker **glutaraldehid** mengacu pada penelitian **sebelumnya** (Baroni et al., 2008). **Modifikasi** dilakukan dengan **menambahkan** pasta **ferrihidrit** kedalam larutan membran kitosan. Larutan membran kitosan **2,5% (w/v)** (**selanjutnya** disebut larutan A) dibuat dengan **melarutkan 2,5 g** serbuk kitosan **pada 100 mL** larutan asam asetat **3% (v/v)** sampai serbuk kitosan larut. Membran **kitosan-FeOOH** dibuat dengan **mencampurkan 20,0 g** larutan A dengan **1,0 g** pasta FeOOH. Pasta FeOOH dibuat **melalui** proses **presipitasi FeNO_3 0,2 M** sebanyak **10 mL** dengan larutan NaOH **1 M** **sambil diaduk** sampai pH 8. Pasta yang **terbentuk** **didekantasi**

dan kelebihan air pada pasta diserap menggunakan beberapa lapis tissue. Pasta disimpan pada tempat (botol) gelap pada 4°C.

Larutan membran kitosan-FeOOH dituang pada cawan petri (diameter 9 cm) dan di oven pada 60°C sampai setengah volume awal. Gugus amino pada membran kitosan dinetralkan dengan merendam membran dalam NaOH 1.0 M selama 24 jam. Membran yang diperoleh dipotong-potong bulat dengan diameter 3 cm. Membran yang di peroleh dicuci dengan air destilasi sampai netral. Selanjutnya, 3,0 g membran basah direndam pada 50 mL larutan glutaraldehid 0.75% (w/w) (Baroni *et al.*, 2008) untuk proses cross-linking selama 2 jam dalam temperatur ruang tanpa pengadukan. Sebelum digunakan, membran dicuci dengan air destilasi untuk menghilangkan kelebihan glutaraldehid.

33.2 Korelasi antara fosfat teradsorpsi terhadap waktu kontak

Tahapan percobaan ini untuk menentukan lama waktu kontak yang memberikan kenaikan secara linier jumlah fosfat yang teradsorpsi pada membran kitosan-FeOOH. Membran yang diperoleh dari percobaan 3.3.1, direndam pada 10 mL larutan fosfat 5 mg P/L pada pH 5 dalam botol sampel. Adsorpsi dilakukan 1-24 jam dengan pengocokan menggunakan shaker (- 200 rpm). Setelah 30 dan 60 detik pertama, enam sampel membran diambil, selanjutnya sampel diambil dari jam ke-1 sampai ke-24. Konsentrasi fosfat dalam larutan ruah sebelum dan setelah adsorpsi ditentukan secara spektrofotometri. Percobaan dilakukan dengan menggunakan tiga membran disk yang berbeda untuk setiap variasi waktu. Analisa data dilakukan pada grafik hubungan waktu adsorpsi dan massa fosfat teradsorpsi. Jumlah massa yang teradsorpsi dihitung dengan Pers. 2-3.

3.3.3 Korelasi antara jumlah fosfat teradsorpsi terhadap konsentrasi fosfat di larutan ruah

Tahapan penelitian ini ditujukan untuk menentukan kisaran konsentrasi larutan ruah yang memberikan jumlah fosfat teradsorpsi secara linier sampai sebelum kapasitas membran terlampaui selama waktu kontak tertentu. Percobaan dilakukan dengan merendam membran disk kedalam 10 mL larutan ortofosfat 0-25 mg P/L selama 24 jam dengan pengocokan menggunakan shaker pada ~200 rpm. Percobaan dilakukan dengan menggunakan larutan ortofosfat pada pH 5 dan 8. Pada masing-masing pH, percobaan dilakukan tiga kali ulangan dengan menggunakan tiga membran disk yang berbeda.

Analisa data dilakukan pada grafik hubungan konsentrasi fosfat dalam larutan ruah dan massa fosfat teradsorpsi. Jumlah massa yang teradsorpsi dihitung dengan Pers. 2-3.

3.3.4 Desorpsi Ortofosfat dari Membran Kitosan-FeOOH

Desorpsi ortofosfat dari membran kitosan-FeOOH dipelajari dengan menggunakan asam sulfat pada konsentrasi 0,1 – 0,3 M. Sebelumnya, di i i adsorpsi ortofosfat dengan merendam sebuah membran dalam 10 mL larutan ortofosfat 5,0 mg P/L pH 5 dan larutan dikocok menggunakan shaker (–200 rpm). Setelah adsorpsi terjadi, membran diambil dan kelebihan larutan di permukaan dihilangkan menggunakan kertas saring. Membran kemudian dimasukkan ke botol sampel lain berisi 10 mL asam sulfat pada konsentrasi tertentu. Botol sampel kemudian di shaker pada kecepatan = 200 ppm selama dua jam. Jumlah fosfat teradsorpsi di i ung dengan Pers. 2-3, sementara jumlah fosfat terdesorpsi dihitung dengan Pers. 2-4. Faktor elusi (f_e) dihitung dengan Pers. 2-2.

3.3.5 Penentuan Konsentrasi Ortofosfat secara Spektrofotometri

Konsentrasi ortofosfat standar, sebelum adsorpsi, setelah adsorpsi dan terdesorpsi dari membran ditentukan secara spektrofotometri berdasarkan pembentukan senyawa kompleks fosfomolibdat berwarna biru yang diukur pada panjang gelombang 816,5 nm.

Reagen pembentuk kompleks, yaitu reagen molibdat, dibuat dengan melarutkan 20 g ammonium molibdat dengan 100 mL akuades. Kedalam larutan ini ditambahkan 20 mL asam sulfat pekat. Selanjutnya diencerkan sampai 500 mL. Sebagai reagen pereduksi digunakan asam askorbat 0,01 M yang dibuat dengan melarutkan 1,76 gram asam askorbat sampai 100 mL. Reagen pereduksi yang disimpan dalam refrigerator pada 4°C dapat bertahan sampai 1 minggu. Selanjutnya dibuat reagen campuran yaitu dengan mencampurkan 50 mL asam sulfat 2,5 M, 15 mL reagen molibdat dan 30 mL reagen asam askorbat. Reagen campuran disiapkan saat akan digunakan untuk bereaksi dengan larutan sampel. Untuk pengukuran absorbansi ortofosfat dalam larutan ruah sebelum dan setelah adsorpsi, 10 mL larutan fosfat ditambah dengan 2 mL reagen campuran, dikocok sampai terbentuk warna bii dan didiamkan sekitar 15 menit. Untuk pengukuran absorbansi ortofosfat yang terdesorpsi dari membran kitosan-FeOOH dengan asam sulfat, 10 mL sample ditambah dengan 1,4 mL reagen molibdat dan 0,6 mL asam askorbat. Absorbansi selanjutnya diukur dengan UV-Visible pada panjang gelombang 816,5 nm.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Membran Kitosan-FeOOH

Di alam terutama di tanah, senyawa fosfat kebanyakan terikat dengan senyawa besi (III) sehingga adsorpsi fosfat lebih banyak dipelajari dengan menggunakan adsorben senyawa besi (III). Salah satu senyawa besi (III) adalah ferrihidrit (FeOOH).

Ferrihidrit yang digunakan sebagai adsorben pada gel pengikat pada penelitian ini dibuat melalui proses presipitasi senyawa besi nitrat dengan NaOH. Proses presipitasi yang tidak terkontrol, misalnya penambahan NaOH yang terlalu cepat dapat menghasilkan campuran produk ferrihidrit dan senyawa besi oksida hidroksida lainnya seperti geotit ($\alpha\text{-FeOOH}$) dan haematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dengan perubahan yang progresif dari ferrihidrit menjadi geotit (Schwertmann and Cornell, 1991). Akan tetapi dalam penelitian ini tidak dilakukan uji XRD untuk mengamati struktur ferrihidrit yang terbentuk dan untuk meyakinkan keberadaan besi oksida lainnya. Endapan ferrihidrit yang diperoleh disimpan dalam botol gelap untuk mencegah terjadinya reduksi Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} sehingga afinitas ferrihidrit terhadap ortofosfat dapat dipertahankan. Seharusnya ferrihidrit disimpan pada suhu dibawah 4°C untuk mencegah perubahan ferrihidrit menjadi geotit atau haematit (Cornell and Schwertmann, 1996). Akan tetapi pada penelitian ini ferrihidrit disimpan pada refrigerator pada kisaran temperatur diatas 4°C . Sementara itu, ferrihidrit yang baru dibuat melalui reaksi pengendapan, secara teoritis, mempunyai ukuran pori sekitar 2-5 nm (Cornell and Schwertmann, 1996). Penyimpanan lebih lama akan meningkatkan ukuran pori ferrihidrit. Pada hari ke-11, ukuran pori menjadi sekitar 20 nm (Cornell and Schwertmann, 1996). Porositas ferrihidrit menentukan mekanisme adsorpsi fosfat secara fisik. Akan tetapi, dalam penelitian ini tidak dilakukan penentuan porositas ferrihidrit menggunakan metode yang sudah dibakukan sehingga untuk menghindari perubahan ferrihidrit (akibat reduksi besi (III), perubahan porositas dan perubahan morfologi maupun kristalinitas) maka endapan ini dibuat minimal dua hari sekali.

Membran kitosan-FeOOH dibuat dengan mencampurkan ferrihidrit dengan larutan membran kitosan. Distribusi ukuran pori dan stabilitas kimiawi membran ditingkatkan melalui *cross-linking* menggunakan larutan glutaraldehid 0.75% selama 2 jam tanpa agitasi. Melalui mekanisme *crosslinking* yang sama, Viera dan Beppu (Vieira and Beppu, 2006) mendapatkan porositas membran kitosan sebesar $43,92 \pm 8.72$ sehingga jumlah pori-

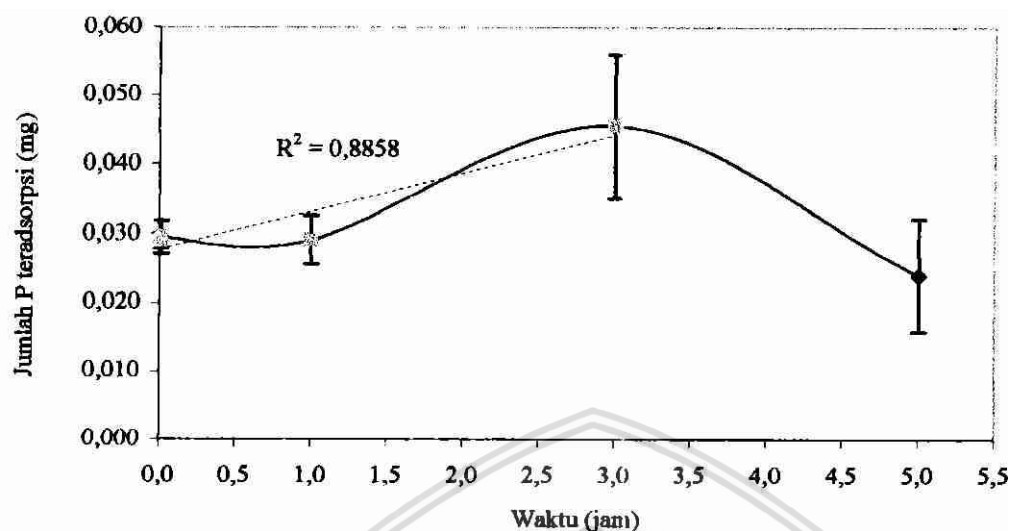
pori dalam membran kitosan kurang lebih 43% dari keseluruhan volume membran kitosan. Pori-pori inilah yang kemudian terisi oleh FeOOH. Setelah melalui *crosslinking*, diperoleh membran kitosan-FeOOH dengan ketebalan $0,8 \pm 0,2$ mm dan berat per membran disk (diameter 3 cm) adalah $0,565 \pm 0,100$ g.

Crosslinking dengan glutaraldehid terjadi melalui pengikatan N pada gugus amino kitosan (Gambar 2-3). Dengan adanya *crosslinking* ini jumlah gugus amino yang bertanggung jawab pada proses adsorpsi anion melalui pembentukan ikatan elektrostatik semakin berkurang. Pembuktian bahwa telah terjadi proses *crosslinking* dapat dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri FTIR-ATR (Fourier Transform Infra Red-Attenuated Total Reflection) terhadap membran kitosan ter-*crosslinking* dan membran kitosan. Pengamatan ini akan memberikan gambaran deskriptif tentang perubahan struktur permukaan dari membran yang dibuat melalui modifikasi kimia misalnya melalui proses *crosslinking*. Jika terjadi *crosslinking* dengan glutaraldehid maka intensitas puncak serapan gugus amina (1100 cm^{-1}) akan menurun. Pembentukan ikatan imina ($\text{C}=\text{N}$) akibat proses *crosslinking* akan terdeteksi dengan adanya puncak serapan pada 1655 cm^{-1} . Puncak serapan pada $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus aldehid bebas yaitu gugus aldehid pada glutaraldehid yang tidak bereaksi dengan gugus amino kitosan (Baroni et al., 2008). Akan tetapi pengamatan dengan FTIR (atau IR) tidak dilakukan dalam penelitian ini. Proses *crosslinking* pada penelitian ini hanya diamati secara visual pada bentuk fisik membran kitosan-FeOOH. Membran kitosan-FeOOH ter-*crosslinking* dengan glutaraldehid lebih kaku dibandingkan dengan sebelum di *crosslinking*.

4.2 Linieritas Antara Jumlah Fosfat yang Teradsorpsi Terhadap Waktu Kontak

Adsorpsi anion, misalnya ortofosfat, pada senyawa besi oksida berlangsung melalui dua tahap yaitu tahap cepat (menit-jam) dan tahap lambat (jam-hari) (Cornell and Schwertmann, 1996). Sementara syarat membran pengikat DGT adalah memiliki respon yang cepat terhadap analit dan memberikan linieritas antara massa analit teradsorpsi terhadap waktu kontak (Pers. 2-2). Dari Gb. 4-1 tampak bahwa adsorpsi fosfat pada membran kitosan-FeOOH linier ($r^2 = 0,8858$) selama tiga jam waktu kontak dengan persentase adsorpsi optimal adalah $52 \pm 11\%$ dari larutan ruah yang mengandung 5 mg P/L pada pH 5. Tmngginya error bar menunjukkan bahwa homogenitas membran kitosan-FeOOH rendah disebabkan oleh distribusi FeOOH yang tidak merata pada setiap

bagian kitosan sehingga jumlah FeOOH pada setiap membran disk tidak sama. Akibatnya prosentase adsorpsi dari setiap membran disk jauh berbeda.



Gambar 0-1 Korelasi antara jumlah fosfat teradsorpsi pada membran kitosan-FeOOH terhadap waktu kontak. Larutan uji adalah larutan ortofosfat 5 mg P/L pada pH 5. Error bars adalah $\pm 1s_{(n-1)}$ dengan $n = 3$.

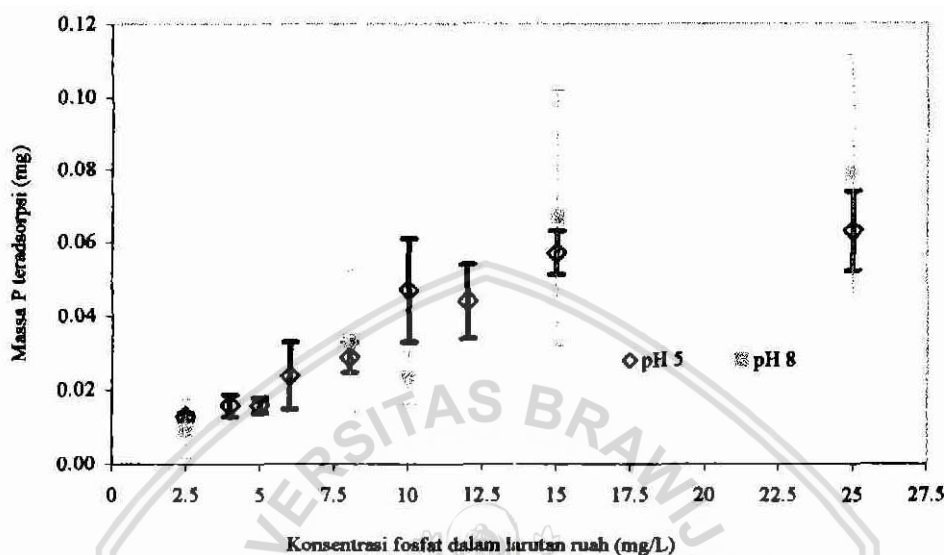
Dari percobaan ini dapat pula disimpulkan bahwa jika konsentrasi fosfat di perairan kurang dari 5 mg P/L, prob DGT harus dikontakkan lebih dari tiga jam untuk mencapai adsorpsi secara optimal, sementara jika digunakan di perairan yang mempunyai konsentrasi lebih tinggi dari 5 mg P/L prob DGT dikontakkan kurang dari tiga jam.

43 Korelasi Antara Jumlah Fosfat Teradsorpsi Terhadap Konsentrasi Larutan Ruah

Untuk mengetahui apakah membran kitosan-FeOOH memenuhi syarat kedua sebagai membran pengikat DGT, yaitu jumlah fosfat yang teradsorpsi linier terhadap konsentrasi larutan ruah, maka membran disk dikontakkan dengan serangkaian larutan standar ortofosfat (0-25 mg P/L) pada pH 5 dan 8 selama 24 jam.

Dari Gb. 4-2 tampak bahwa jumlah fosfat yang teradsorpsi linier terhadap konsentrasi fosfat dalam larutan ruah dari 0 -15 mg P/L baik pada pH 5 maupun pada pH 8. Sampai 15 mg P/L dalam larutan, membran kitosan-FeOOH mengadsorpsi fosfat sebesar 0,057 mg P/disk (pada pH 5) dan 0,067 mg P/disk (pada pH 8) atau sekitar 38% dan 45% fosfat di larutan ruah teradsorpsi ke dalam membran disk pada pH masing-masing 5 dan 8. Dari hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa teknik DGT dengan membran kitosan-FeOOH dapat digunakan untuk memonitor fosfat di perairan yang mengandung

fosfat dengan kisaran konsentrasi 0-15 mg P/L dengan pH perairan 5-8 selama 24 jam kontak antar prob DGT dengan perairan. Konsentrasi fosfat terukur dengan teknik DGT (Pers. 2-1) harus dikalikan dengan faktor koreksi rata-rata 2,4 pada perairan dengan pH 5-8 karena membran kitosan-FeOOH hanya mampu mengadsorpsi fosfat 38% - 45% pada pH 5-8.



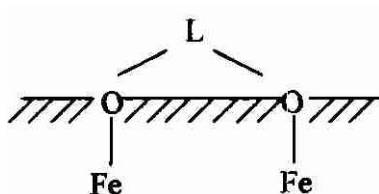
Gambar 0-2 Korelasi antara jumlah fosfat teradsorpsi pada membran kitosan-FeOOH terhadap konsentrasi fosfat di larutan ruah pada pH larutan 5 dan 8. Error bars adalah $\pm 1s_{(n-1)}$ dengan $n = 3$. Adsorpsi diamati selama 24 jam.

44 Mekanisme Adsorpsi Fosfat pada Membran Kitosan-FeOOH

Adsorpsi fosfat pada membran kitosan-FeOOH dipengaruhi oleh pH larutan dimana pH akan menentukan spesies ortofosfat (Gb. 2-4) dan muatan adsorben. Kitosan mempunyai nilai pKa 6,5 sehingga pada pH dibawah pKa, gugus amina sisa (yang tidak mengalami *crosslinking* dengan glutaraldehid dan yang tidak membentuk ikatan hidrogen) terprotonasi sehingga permukaan membran kitosan-FeOOH lebih bermuatan positif. Sementara itu, ferrihidrit mempunyai Point Zero Charge (pzc) 7,8-7,9. Pada pH dibawah pzc, ferrihidrit lebih bermuatan positif sebagai FeOH_2^+ , dan pada pH lebih besar daripada pzc, gugus FeO^- lebih mendominasi permukaan ferrihidrit.

Pada pH 5, gugus amina kitosan lebih terprotonasi sementara ferrihidrit berada dalam bentuk kationiknya dan 100% fosfat berada dalam spesies H_2PO_4^- . Oleh karena itu, pada pH 5 mekanisme adsorpsi fosfat adalah melalui pembentukan ikatan elektrostatik dengan gugus amina terprotonasi maupun dengan FeOH_2^+ . Adsorpsi fosfat pada ferrihidrit

melibatkan **penggantian** gugus **hidroksil** melalui **pembentukan** ikatan **kovalen** membentuk kompleks dua inti (*binuclear*) **bidentat** (Gb. 4-3) (Cornell and Schwertmann, 1996).



Gambar 0-3 Komplek ligan (fosfat) binuclear bidentat pada permukaan ferrihidrit.

Meskipun adsorpsi fosfat melibatkan penggantian *gugus hidroksil*, setelah adsorpsi pH larutan tidak mengalami kenaikan signifikan (data tidak ditampilkan). Dimungkinkan bahwa OH^- yang terlepas dari permukaan ferrihidrit terikat pada gugus amina terprotonasi sehingga pH larutan sebelum dan setelah adsorpsi tidak berbeda jauh. Sementara itu, pada pH 8 gugus amina kitosan tidak mengalami protonasi sementara permukaan ferrihidrit dalam bentuk FeOH_2^+ dan FeO^- dalam jumlah yang hampir sama dan fosfat lebih dominan dalam bentuk HPO_4^{2-} . Oleh karena itu fosfat masih dapat teradsorpsi pada membran kitosan- FeOOH pada pH 8.

Adsorpsi anion seperti fosfat biasanya melalui dua step yaitu tahap awal yang cepat (menit sampai jam) yang melibatkan utamanya difusi spesies teradsorpsi pada gugus aktif di permukaan sehingga terbentuk ikatan elektrostatis, diikuti tahap lambat (jam sampai hari) yang melibatkan banyak faktor termasuk difusi kedalam agregat partikel atau mikropori kristal dan penyusunan ulang struktur permukaan kompleks (Cornell and Schwertmann, 1996).

Dari Gb. 4-2 nampak bahwa jumlah fosfat yang teradsorpsi pada pH 8 lebih banyak dibandingkan adsorpsi pada pH 5. Hal ini mungkin disebabkan oleh sifat alamiah spesies fosfat yang teradsorpsi, yaitu keasaman dan ukuran molekul. H_2PO_4^- lebih asam dibandingkan HPO_4^{2-} tetapi molekul H_2PO_4^- memiliki jari-jari hidrasi lebih kecil daripada HPO_4^{2-} sehingga ukurannya lebih besar. Pada pH 5, adsorpsi lebih banyak terjadi melalui pembentukan ikatan elektrostatis dengan gugus amina terprotonasi dan gugus FeOH_2^+ sehingga dimungkinkan tidak ada fosfat yang berdifusi kedalam pori ferrihidrit meskipun ukuran molekul H_2PO_4^- kecil. Sebaliknya, pada pH 8 keasaman HPO_4^{2-} berkurang sehingga kurang terikat pada gugus FeOH_2^+ . Oleh karena itu, dimungkinkan banyak spesies fosfat yang berdifusi kedalam pori ferrihidrit meskipun ukurannya relatif lebih

besar dibanding spesies H_2PO_4^- . Keasaman dan ukuran molekul spesies fosfat inilah yang menentukan mekanisme adsorpsi yang dominan bagi fosfat untuk teradsorpsi pada membran kitosan-FeOOH.

4.5 Faktor Elusi dan Mekanisme Desorpsi Fosfat dari Membran Kitosan-FeOOH

Pada teknik DGT, setelah prob DGT mengadsorp analit selama jangka waktu tertentu, gel pengikat diambil dan didesorpsi. Secara teoritis, semua analit yang teradsorp seharusnya diperoleh kembali (peroleh kembali 100%), atau dikatakan faktor elusi sama dengan satu. Akan tetapi pada kenyataannya tidak semua analit yang teradsorpsi pada suatu adsorben dapat diperoleh kembali 100% melalui proses desorpsi.

Pada penelitian ini, desorpsi fosfat dari membran kitosan-FeOOH dilakukan dengan menggunakan asam sulfat. Asam sulfat digunakan untuk mendesorpsi fosfat dari membran kitosan-FeOOH dengan pertimbangan bahwa membran kitosan ter-crosslinking tidak larut dalam asam sulfat. Selain itu, digunakannya asam sulfat adalah untuk mengurangi gangguan pengukuran fosfat secara spektrofotometri. Fosfat dianalisa melalui pembentukan kompleks fosfomolibdat biru pada suasana asam. Keasaman pada larutan akhir (setelah bereaksi dengan reagen pembentuk kompleks maupun reagen pereduksi) sebelum diukur dengan spektrofotometer harus cukup tinggi yaitu pH kurang dari 0,7. Hal ini untuk mencegah terjadinya reduksi secara langsung Mo (VI) (Crouch and Malmstadt, 1967). Pada kondisi seperti ini, hanya tingkat keasaman yang menentukan kecepatan reaksi.

Tabel 0-1 Desorpsi fosfat dari membran kitosan-FeOOH menggunakan asam sulfat.

Konsentrasi asam sulfat (M)	Faktor elusi
0,1	0.29 ± 0.04
0,2	0.28 ± 0.01
0,3	0.41 ± 0.04

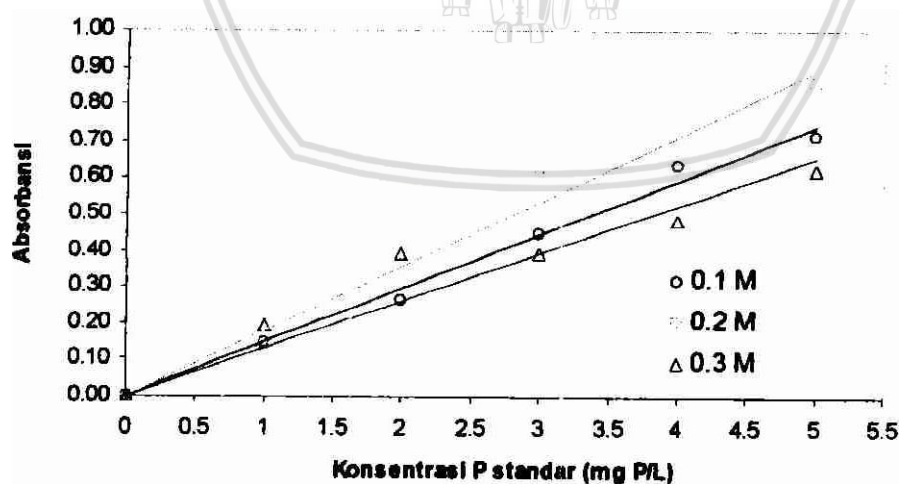
Catatan: adsorpsi fosfat dilakukan pada pH 5

Dari data pada Tabel 4-1, faktor elusi hanya sebesar 0.28 – 0,41 dengan menggunakan asam sulfat 0,1-0,3 M. Artinya, hanya 28% – 41% fosfat yang teradsorpsi pada membran kitosan-FeOOH dapat diperoleh kembali melalui proses desorpsi menggunakan asam sulfat. Rendahnya nilai faktor elusi kemungkinan disebabkan oleh tingginya energi aktivasi adsorpsi yang dihasilkan dari pembentukan kompleks multidentat

di permukaan dan karena lambatnya difusi keluar dari mikropori (Cornell and Schwertmann, 1996).

Pada percobaan tahap ini, adsorpsi dilakukan pada pH 5 sehingga fosfat lebih banyak teradsorpsi pada permukaan gugus aktif ferrihidrit dan membran kitosan melalui pembentukan ikatan elektrostatik daripada teradsorpsi secara fisik dalam pori ferrihidrit (pembahasan sub bab 4.3). Sementara itu, asam sulfat dengan pH yang sangat rendah yang digunakan untuk proses desorpsi tidak dapat mengubah muatan gugus aktif ferrihidrit dan kitosan sehingga hanya fosfat yang terjebak dalam pori saja yang dapat terdesorpsi. Kecilnya nilai faktor elusi ini menunjukkan bahwa hanya sedikit H_2PO_4^- yang teradsorpsi secara fisik dalam pori ferrihidrit.

Dari Tabel 4-1 nampak bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sulfat untuk mendesorpsi fosfat dari membran, semakin besar nilai faktor elusi atau semakin besar persentase peroleh kembali. Akan tetapi, desorpsi dengan menggunakan asam sulfat memungkinkan sebagian sebagian besar ferrihidrit larut membentuk spesies kationik hidroksida (Cornell and Schwertmann, 1996). Semakin besar konsentrasi asam sulfat, semakin besar juga ferrihidrit yang terlarut. Jika hal ini terjadi, maka larutan desorpsi mengandung Fe^{3+} . Keberadaan ion ini memberikan bias negatif pada pengukuran fosfat secara spektrofotometri (Peat et al., 1997) karena fosfat akan kembali terikat oleh ion Fe^{3+} sehingga konsentrasi fosfat terukur menjadi lebih kecil dibandingkan konsentrasi fosfat yang seharusnya.



Gambar 0-4 Kurva kalibrasi fosfat dengan berbagai pH larutan.

Namun demikian, berdasarkan Gb. 4-4, konsentrasi asam sulfat dalam larutan yang memberikan hasil optimal pada pengukuran fosfomolibdat biru adalah 0,2 M. Sehingga

konsentrasi asam inilah yang sebaiknya digunakan untuk desorpsi fosfat dari membran kitosan-FeOOH.



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Membran kitosan-FeOOH telah dibuat dari campuran pasta ferrihidrit (FeOOH) dengan larutan kitosan. Membran kitosan-FeOOH yang dibuat memenuhi syarat yang diperlukan bagi sebuah membran pengikat pada teknik DGT yaitu jumlah fosfat yang teradsorpsi linier terhadap waktu kontak dan konsentrasi fosfat dalam larutan ruah. Fosfat teradsorpsi linier ketika membran dikontakkan dengan larutan ruah sampai tiga jam. Jumlah fosfat teradsorpsi linier terhadap konsentrasi fosfat dalam larutan ruah pada kisaran 0-15 mg P/L pada pH larutan 5-8. Mekanisme adsorpsi tergantung pada pH larutan yang menentukan jenis spesies fosfat, muatan gugus amina pada kitosan dan muatan permukaan ferrihidrit. Adsorpsi dapat terjadi melalui dua mekanisme yaitu melalui pembentukan ikatan elektrostatik dengan gugus aktif amina dan/atau ferrihidrit dan melalui adsorpsi fisik yaitu terjebak dalam pori ferrihidrit. Pada pH 5, adsorpsi lebih banyak terjadi melalui pembentukan ikatan elektrostatik sementara pada pH 8, sebagian besar spesies fosfat terjebak dalam pori ferrihidrit. Nilai faktor elusi yang diperoleh dari desorpsi fosfat dari membran kitosan dengan asam sulfat 0,1-0,3 adalah sebesar 0,28-0,41. Kecilnya perolehan kembali fosfat teradsorpsi dikarenakan tingginya energi aktivasi adsorpsi yang dihasilkan dari pembentukan kompleks multidentat di permukaan dan karena lambatnya difusi keluar dari mikropori. Fosfat yang terdesorpsi oleh asam sulfat adalah fosfat yang teradsorpsi secara fisik pada pori ferrihidrit. Asam sulfat yang dapat digunakan untuk desorpsi fosfat dari membran kitosan-FeOOH adalah 0,2 M tanpa memberikan gangguan pengukuran fosfat secara spektrofotometri. Peningkatan konsentrasi asam sulfat meningkatkan persentase perolehan kembali.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil pengamatan pada penelitian ini maka hal-hal yang dapat disarankan adalah:

1. Untuk menentukan sejauh mana proses *crosslinking* pada membran kitosan-FeOOH maka sebaiknya dilakukan pengamatan dengan spektroskopi IR.

2. Meskipun rata-rata pH perairan 5-8, akan lebih baik jika pengamatan adsorpsi fosfat dilakukan juga pada pH kurang dari 5 sehingga membran kitosan-FeOOH dapat digunakan untuk memonitor fosfat di daerah yang tercemar oleh limbah pertambangan yang cenderung bersifat asam. Akan tetapi perlu dicari bahan yang dapat mempertahankan ferrihidrit pada membran kitosan ketika membran diterapkan pada lingkungan dengan suasana asam.
3. Karena meningkatnya asam sulfat untuk desorpsi fosfat akan mengganggu analisa secara spektrofotometri, maka perlu dilakukan penelitian variasi volume dan lama desorpsi dengan menggunakan asam sulfat 0.2 M.



DAFTAR PUSTAKA

- Baroni, P.,** R. S. Vieira, E. Meneghetti, M. G. C. d. Silva and M. M. Beppu (2008). "Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes." *J. of Hazardous Materials* **152**: 1155-1163.
- Bostrom, B., J. M. Andersen, S. Fleischer and M. Jansson (1998). "Exchange of Phosphorus Across the Sediment-Water Interface." *Hydrobiologia* **170** 229-244.
- Charlet, L.** and **A. A. Manceau** (1992). "X-Ray Absorption Spectroscopic Study of the Sorption of Cr(III) at the Oxide/Water Interface. II. Adsorption, Coprecipitation, and Surface Precipitation on Hydrous Ferric Oxide." *J. Colloid Interface Sci.* **148**: 443-458.
- Corbridge, D. E. C. (1985). **Phosphate**. Amsterdam, Elsevier.
- Cornell, R. M.** and U. Schwertmann (1996). *The Iron Oxides*. Weinheim, VCH.
- Cornell, R. M.** and U. Schwertmann (1996). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. New York, VCH.
- Crouch, R. R. and H. V. Malmstadt (1967). *Anal. Chem.* **39**: 1084-1089.
- Guibal, E.** (2004). "Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: a Review." *Separation and Purification Technology* **38**: 43-74.
- Holtan, H., L. Kamp-Nielsen** and **A. O. Stuanes** (1988). *Hydrobiologia* **170**: 19-34.
- Maghami, G. G.** and **G. A. F. Roberts** (1988). "Studies on the Adsorption of Anionic Dyes on Chitosan." *Makromol. Chem.* **189**: 2239-2243.
- McKay, G., H. S. Blair** and **S. Grant** (1987). *J. Appl. Polym. Sci.* **40**: 63.
- McKelvie, I. D., B. T. Hart, T. J. Cardwell** and **R. W. Catrall** (1989). "Spectrophotometric determination of dissolved organic phosphorus in natural waters using in-line photo-oxidation and flow injection." *Analyst* **114**: 1459.
- Peat, **D. M. W., I. D. McKelvie, G. P. Matthews, P. M. Haygarth** and **P. J. Worsfold** (1997). "Rapid determination of dissolved organic phosphorus in soil leachates and runoff waters by flow injection analysis with on-line photo-oxidation." *Talanta* **45**(1): 47-55.
- Rumhayati, B.** (2007). In Situ Measurement of Phosphorus Species in Overlying and Sediment Pore Waters Using the $\text{La}(\text{OH})_3$ -Diffusive Gradient in Thin Films (DGT). School of Chemistry. Clayton Monash University. Ph. D.
- Ruttenberg, K. C. (2004). The Global Phosphorus Cycle. *Treatise on Geochemistry*. H. D. Holland, K. K. Turekian and W. H. Schlesinger. Amsterdam, Elsevier Pergamon: 585.
- Schwertmann, U. and R. M. Cornell (1991). *Iron Oxides in the Laboratory*. New York, VCH.
- Tanaka, T.** (1980). *Phys. Rev. Lett.* **45**: 1636.
- Vieira, R. S. and M. M. Beppu (2005). "Mercury Ion Recovery Using Natural and Crosslinked Chitosan Membranes." *Adsorption* **11**: 731-736.
- Vieira, R. S. and M. M. Beppu (2006). "Interaction of Natural and Crosslinked Chitosan Membrane with Hg(II) Ions." *Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects* **279**: 196-207.
- Willet, I. R., C. J. Chartres** and **T. T. Nguyen** (1988). "Migration of Phosphate into Aggregated particles of Ferrihydrite." *J. Soil. Sci.* **39**: 275-282.
- Zhang, H., W. Davison, R. Gadi** and **T. Kobayashi** (1998). "In Situ Measurement of Dissolved Phosphorus in Natural Waters Using DGT." *Anal. Chim. Acta* **370**(1): 29-38.

